

Современные проблемы физики наноструктурных материалов

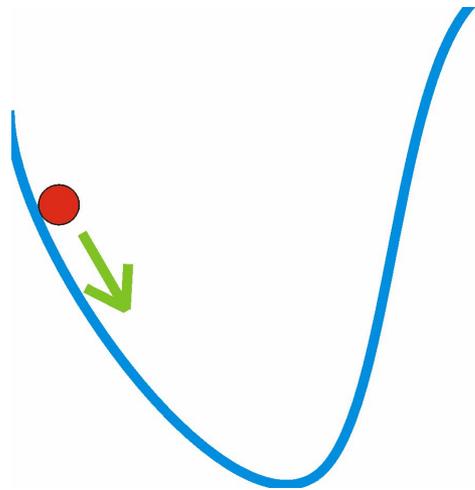
Лекция

Термическая стабильность структуры наноматериалов

ТЕРМИЧЕСКИ АКТИВИРУЕМЫЕ ПРОЦЕССЫ В НАНОМАТЕРИАЛАХ

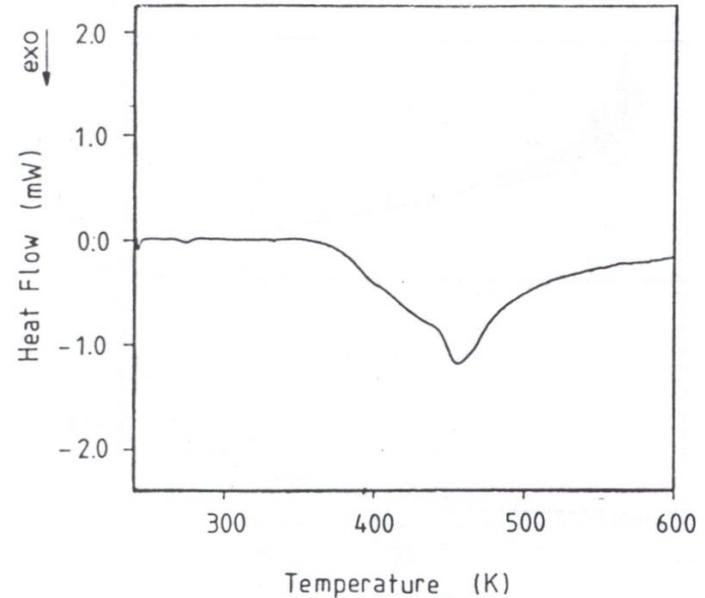
В наноматериалах при повышении температуры, в ряде случаев даже при комнатной температуре, происходят термически активируемые процессы, которые приводят к уменьшению запасенной энергии материала (энергии, связанной с дефектами кристаллической решетки – дислокациями, границами зерен).

При низких температурах этим процессам препятствует низкая подвижность атомов



$$U(r_1^{\square}, r_2^{\square}, \dots, r_N^{\square}) = \min$$

Релаксация неравновесного состояния границ зерен в нанокристаллах

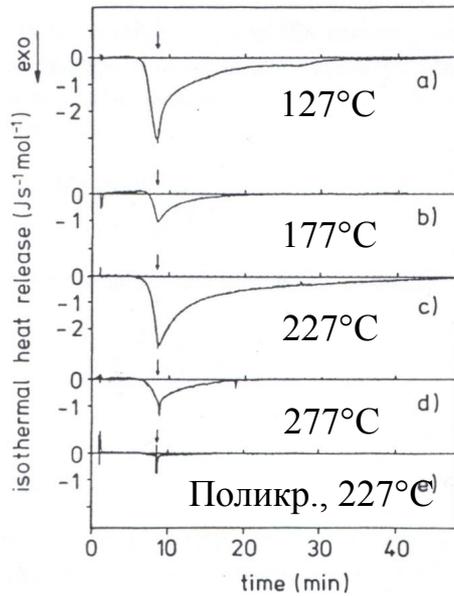


В состоянии непосредственно после получения нанокристаллы находятся в неравновесном состоянии (границы зерен являются источниками микроискажений (внутренних напряжений) и обладают повышенной энергией (вплоть до 1,5-2 раз по сравнению с энергией равновесной ГЗ)).

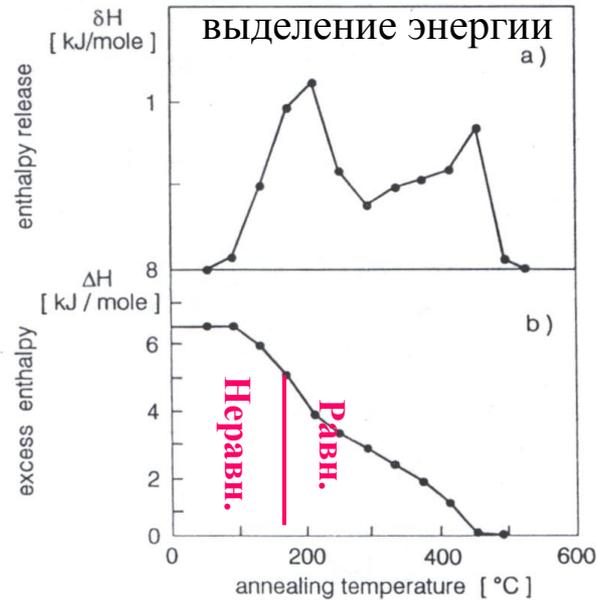
При повышении температуры происходит в первую очередь релаксация таких ГЗ к равновесному состоянию. Затем (процесс может перекрываться с релаксацией ГЗ с соответствующим перекрытием пиков ДСК) происходит рост зерен.

Исследование нанокристаллической платины методом ДСК

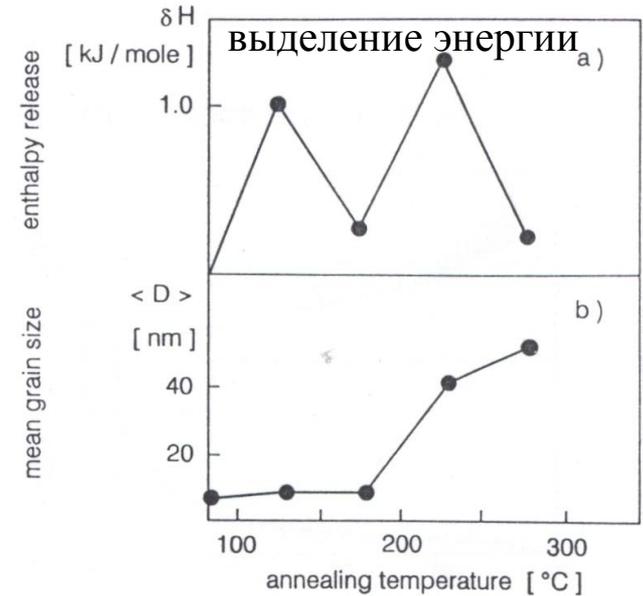
Tschöpe A., Birringer R. Acta Metall. Mater. 1993. V. 41. P. 2791



Изотермические отжиги



полная запасенная энергия
и ее релаксация



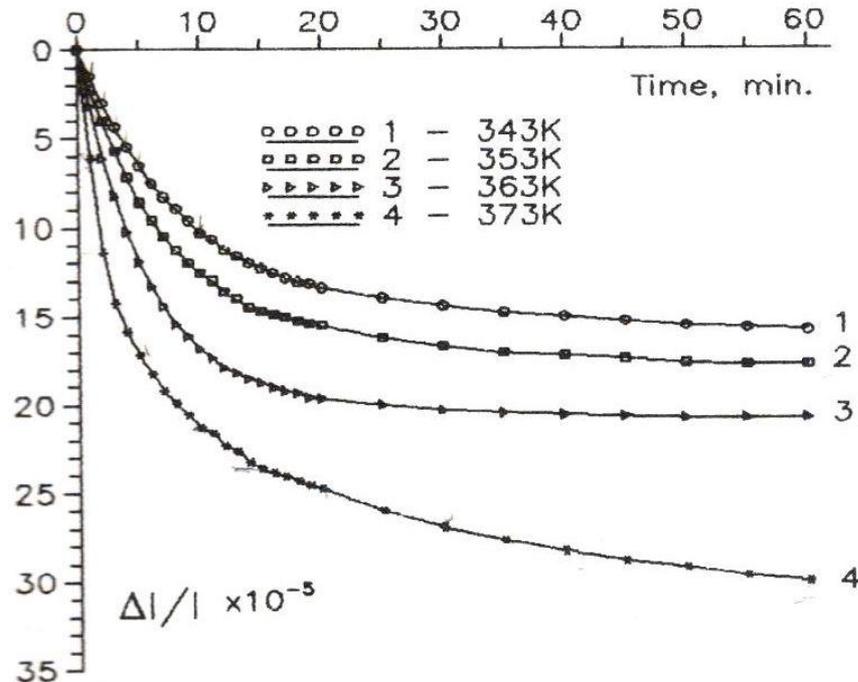
Размер зерен в зависимости
от температуры отжига

Первый пик выделения энергии связан с релаксацией неравновесных ГЗ, при отсутствии роста зерен (до 177°C), второй – с ростом зерен.

Энергия равновесных ГЗ – около 1 Дж/м², энергия неравновесных ГЗ – почти вдвое выше.

ДИЛАТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ УМЗ СПЛАВА AL-4%CU-0.5%ZR

Мусалимов Р.Ш., Валиев Р.З. ФММ. 1992. № 9

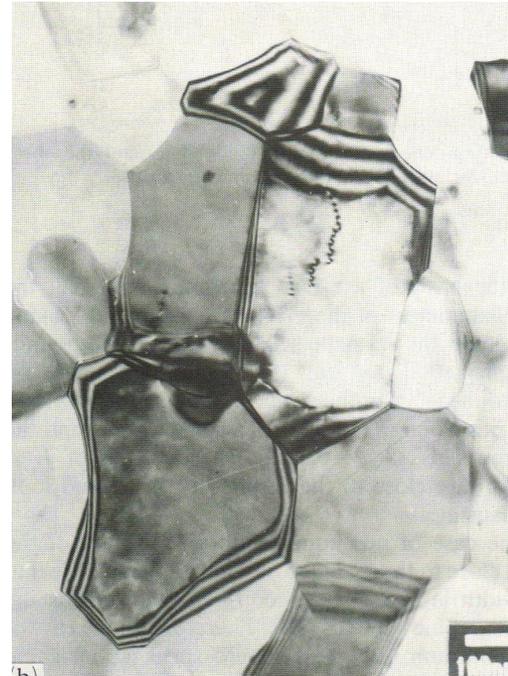
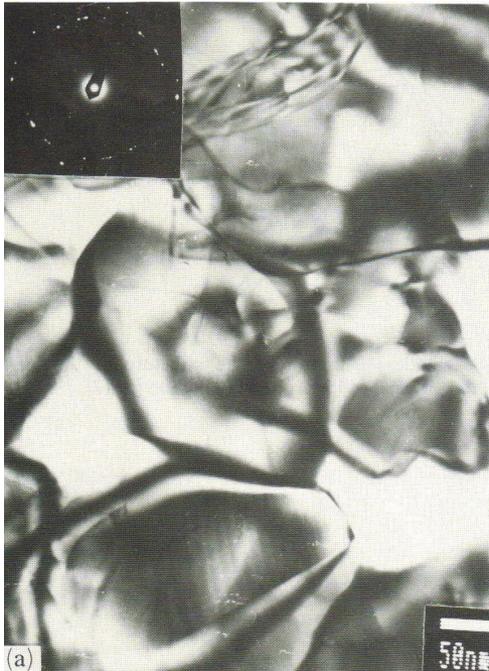


При отжиге наноматериалов наблюдаются также другие явления, свидетельствующие о процессах релаксации, например, уменьшение объема.

Уменьшение объема связано с релаксацией внутренних напряжений, отжигом вакансий и ростом зерен.

РЕЛАКСАЦИЯ СТРУКТУРЫ УМЗ МЕТАЛЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИПД, ПРИ ОТЖИГЕ

Valiev R.Z., Korznikov A.V., Mulyukov R.R. Mater. Sci. Eng. 1993. V. A186.P.141



Сплав Al-4%Cu-0.5%Zr

После КВД

После отжига при 160°C (1 ч)

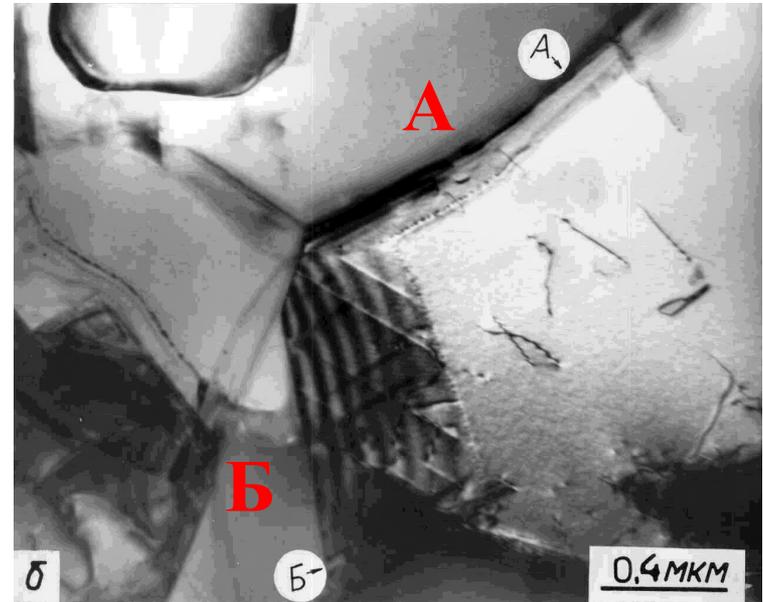
Уже первые электронномикроскопические исследования показали, что границы зерен в УМЗ металлах находятся в неравновесном состоянии, являются источниками внутренних напряжений. В зернах источники напряжений (дислокации) отсутствуют.

ПОГЛОЩЕНИЕ ДИСЛОКАЦИЙ ГРАНИЦАМИ ЗЕРЕН (SPREADING) Аустенитная сталь

после деформации

после *in situ* отжига

(Кайбышев О.А., Валиев Р.З. Границы зерен и свойства металлов, с.71)



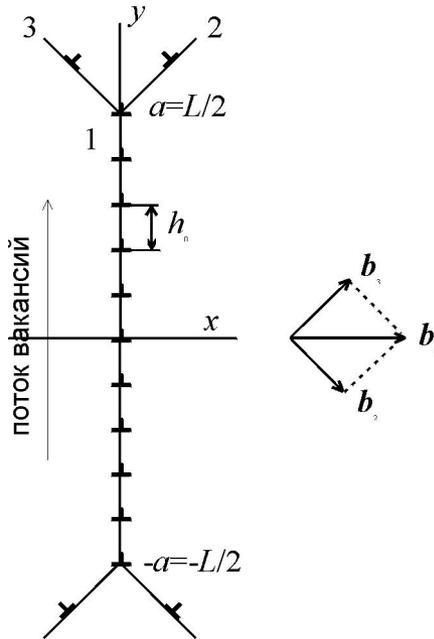
А- произвольная граница, Б- специальная граница

При пластической деформации границы зерен захватывают дислокации из решетки. По мере развития деформации эти дислокации накапливаются. При повышении температуры дислокации поглощаются границей (процесс наблюдается в ПЭМ как размытие дифракционного контраста ЗГРД)

МОДЕЛЬ РЕЛАКСАЦИИ НЕРАВНОВЕСНОЙ СТРУКТУРЫ ГРАНИЦ ЗЕРЕН

Сетка сидячих ВЗГД, накопленная при ИПД и обуславливающая неравновесное состояние ГЗ, при отжиге может релаксировать путем стока ВЗГД через тройные стыки при наличии переползания, то есть диффузии.

Уравнения движения ВЗГД:



$$\frac{dy_i}{dt} = \frac{\delta D_b V_a}{bkT} \left(\frac{\sigma_{xx}^{i+1} - \sigma_{xx}^i}{y_{i+1} - y_i} - \frac{\sigma_{xx}^i - \sigma_{xx}^{i-1}}{y_i - y_{i-1}} \right)$$

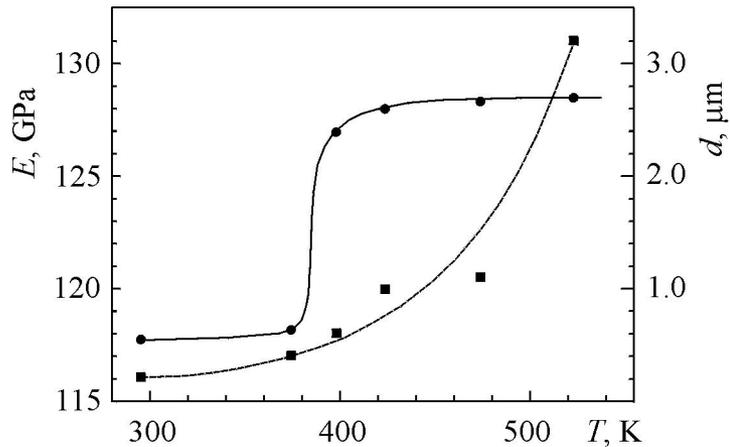
$$\sigma_{xx}^i = -\frac{Gb}{2\pi(1-\nu)} \left(\sum_{j \neq i}^n \frac{1}{y_i - y_j} + \frac{1}{y_i} + \sum_{j=1}^n \frac{1}{y_i + y_j} \right)$$

$$\Omega = \Omega_0 \exp\left(-\frac{t}{t_d}\right),$$

$$t_d \approx \frac{kTd^3}{100\delta D_b G V_a} \quad D_b = D_{b0} \exp\left(-\frac{Q_b}{RT}\right)$$

Время возврата обратно пропорционально коэффициенту диффузии и убывает с уменьшением размера зерен пропорционально его кубу

ОЦЕНКА ДЛЯ УМЗ МЕДИ И СОПОСТАВЛЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМИ ДАННЫМИ



Эксперимент: отжиг при 398 К $t_{an} = 1$ ч

(R.R. Mulyukov)

$$t_{rel} \approx \frac{kTd^3}{100 \delta D_b G V_a}$$

Для меди: $G = 4.21 \cdot 10^{10}$ Па, $V_a = 1.2 \cdot 10^{-29}$ м³, $\delta D_{b0} = 5 \cdot 10^{-15}$ м²/с, $Q_b = 104000$ Дж/моль

При $d=200$ нм и $T=398$ К $t_{rel} \approx 7200$ с ≈ 2 ч

Модель дает время возврата, близкое к экспериментально наблюдаемому времени отжига

РОСТ ЗЕРЕН В ПОЛИКРИСТАЛЛАХ. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

При высоких температурах в поликристаллах происходит рост зерен. Движущей силой процесса является уменьшение энергии границ зерен в единице объема:

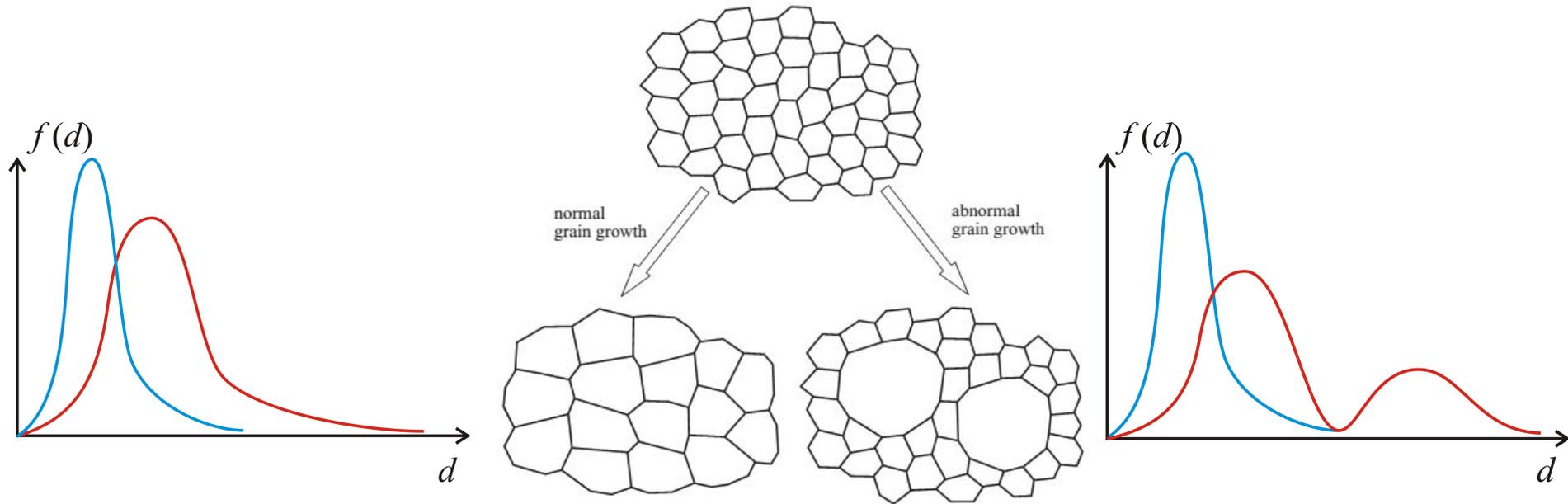
$$\frac{E_{GB}}{V} \approx \frac{3\gamma}{d} \rightarrow 0 \text{ при } d \rightarrow \infty$$

Энергия, выделяемая в единице объема материала при увеличении размера зерен от d_0 до d_t :

$$\frac{E_{GB}}{V} \approx \frac{3\gamma}{d_t} - \frac{3\gamma}{d_0}$$

Эта энергия, в частности, выделяется при ДСК экспериментах

НОРМАЛЬНЫЙ И АНОМАЛЬНЫЙ РОСТ ЗЕРЕН



Различают два типа роста зерен: нормальный и аномальный (или вторичная рекристаллизация).

При нормальном росте зерен функция распределения зерен по размерам остается самоподобной, то есть распределение нормированного размера $d/\langle d \rangle$ не меняется при увеличении $\langle d \rangle$

При аномальном росте зерен небольшая часть больших зерен растет, поглощая более мелкие соседние зерна. При этом распределение размеров зерен становится бимодальным

ЭЛЕМЕНТАРНАЯ ТЕОРИЯ НОРМАЛЬНОГО РОСТА ЗЕРЕН

Если ГЗ имеет радиус кривизны R , то движущая сила миграции для нее (или давление) будет равно (γ - удельная энергия ГЗ)

$$P = \frac{2\gamma}{R}$$

Радиус кривизны ГЗ пропорционален среднему радиусу зерна $\langle R \rangle$, поэтому

$$P = \frac{\alpha\gamma}{\langle R \rangle}, \quad \alpha \cong 1$$

Скорость ГЗ пропорциональна P и $d\langle R \rangle/dt$, поэтому

$$\frac{d\langle R \rangle}{dt} = \frac{\alpha c_1 \gamma}{\langle R \rangle}, \quad \langle R \rangle^2 - \langle R_0 \rangle^2 = 2\alpha c_1 \gamma t$$

$$\langle d \rangle^2 - \langle d_0 \rangle^2 = ct, \quad \text{при } d \gg d_0 \Rightarrow d = ct^{1/2}$$

В общем случае пишут:

$$\langle d \rangle^n - \langle d_0 \rangle^n = Kt, \quad d = K't^{1/n}$$

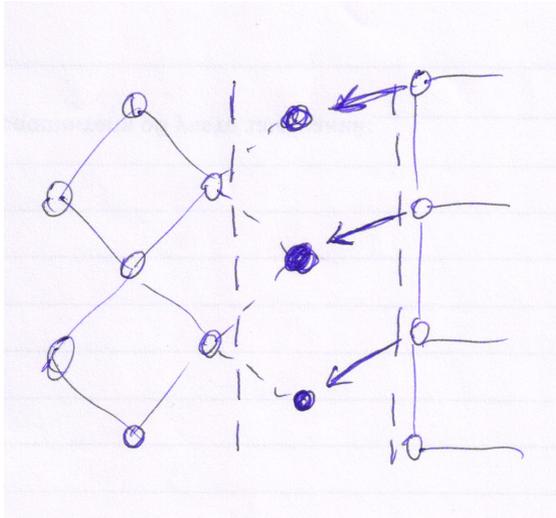
n - показатель рост зерен

ЗАВИСИМОСТЬ КИНЕТИКИ РОСТА ЗЕРЕН ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

$$\langle d \rangle^n - \langle d_0 \rangle^n = Kt, \quad d = K't^{1/n}$$

$$K(K') = K(K'_0) \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

$Q = Q_L$ или $Q = Q_b$, то есть рост зерен контролируется объемной или зернограничной диффузией

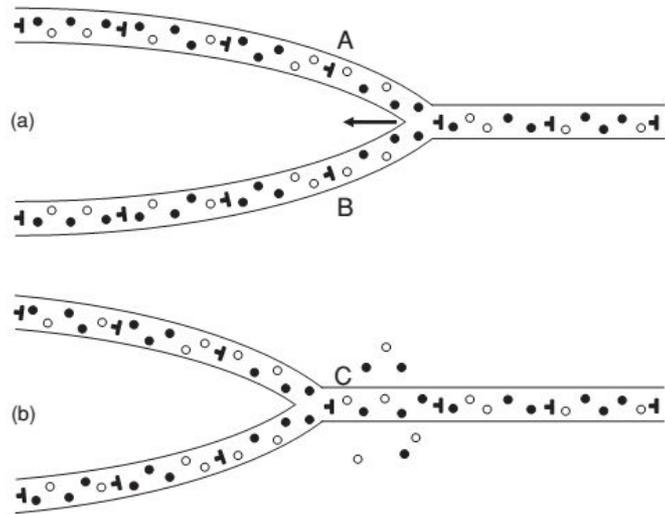


Для миграции необходимы перескоки атомов через ГЗ, поэтому на первый взгляд процесс контролируется зернограничной диффузией

ПРИЧИНЫ АНОМАЛЬНОГО РОСТА ЗЕРЕН

Аномальный рост зерен происходит из-за неоднородности структуры и химического состава поликристалла: распределения примесей, пор, характера границ зерен (специальные, малоугловые, произвольные, равновесные, неравновесные...). В тех местах, где элементы структуры, тормозящие миграцию ГЗ, отсутствуют, происходит более интенсивный рост отдельных зерен.

ПОДВИЖНОСТЬ ТРОЙНЫХ СТЫКОВ ПРИ МИГРАЦИИ ГЗ



При миграции тройного стыка, сопровождающей миграцию ГЗ, происходят трансформации структуры ГЗ, реакции между дислокациями, генерация точечных дефектов. Миграция этих дефектов – медленный термоактивируемый процесс.

Это приводит к тому, что подвижность стыков может быть значительно ниже подвижности ГЗ. С уменьшением размера зерен тормозящая роль тройных стыков возрастает, и это подавляет рост зерен в нанокристаллах. Кроме того, из-за высокого коэффициента диффузии в нанокристаллах в ГЗ могут сегрегировать примеси, уменьшая энергию ГЗ. Это также повышает термостабильность.

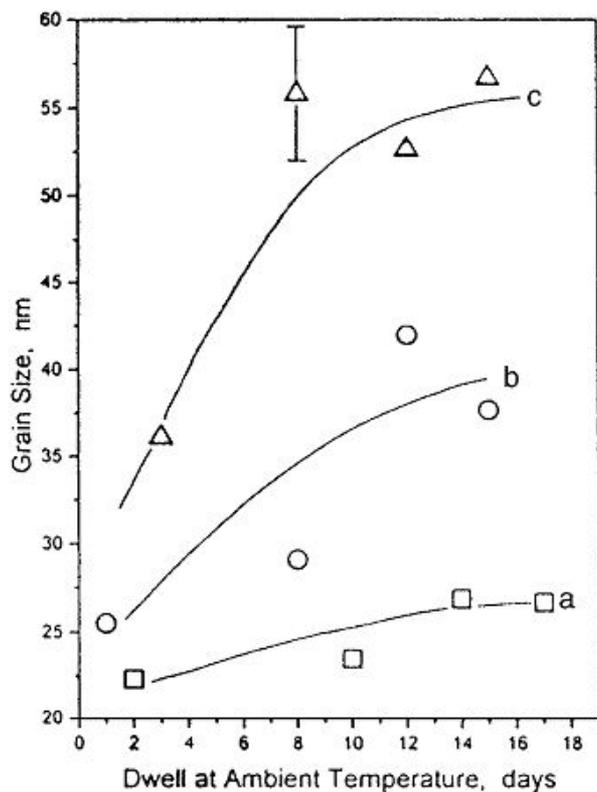
С другой стороны, движущая сила роста зерен из-за высокой энергии ГЗ и их стыков в нанокристаллах очень высока.

Термостабильность нанокристаллов в итоге определяется конкуренцией этих двух факторов.

АНОМАЛЬНЫЙ РОСТ ЗЕРЕН В НАНОКРИСТАЛЛАХ

В ряде нанокристаллов при комнатной температуре наблюдается аномальный рост зерен.

1. Sn, Pb, Al, Mg – в металлах с низкой температурой плавления.
2. Cu, Ag, Pd. У Pd $T_{пл} = 1552^{\circ}\text{C}$, то есть рост зерен наблюдается при $0.16 T_{пл}$!



Cu, плотность 93% (a), 96%(b), 97%(c) (Gertsman, Birringer 1994).

Отдельные зерна растут до размеров 1 мкм и более. Но общий объем аномально выросших зерен не превышает нескольких процентов общего объема, то есть большинство зерен сохраняет размеры.

Средний размер по всем зернам растет медленнее в образце наименьшей плотностью – поры также задерживают рост зерен.

АНОМАЛЬНЫЙ РОСТ ЗЕРЕН В НК ПАЛЛАДИИ

AMES M. ET AL. ACTA MATER. 2008. 56. 4255

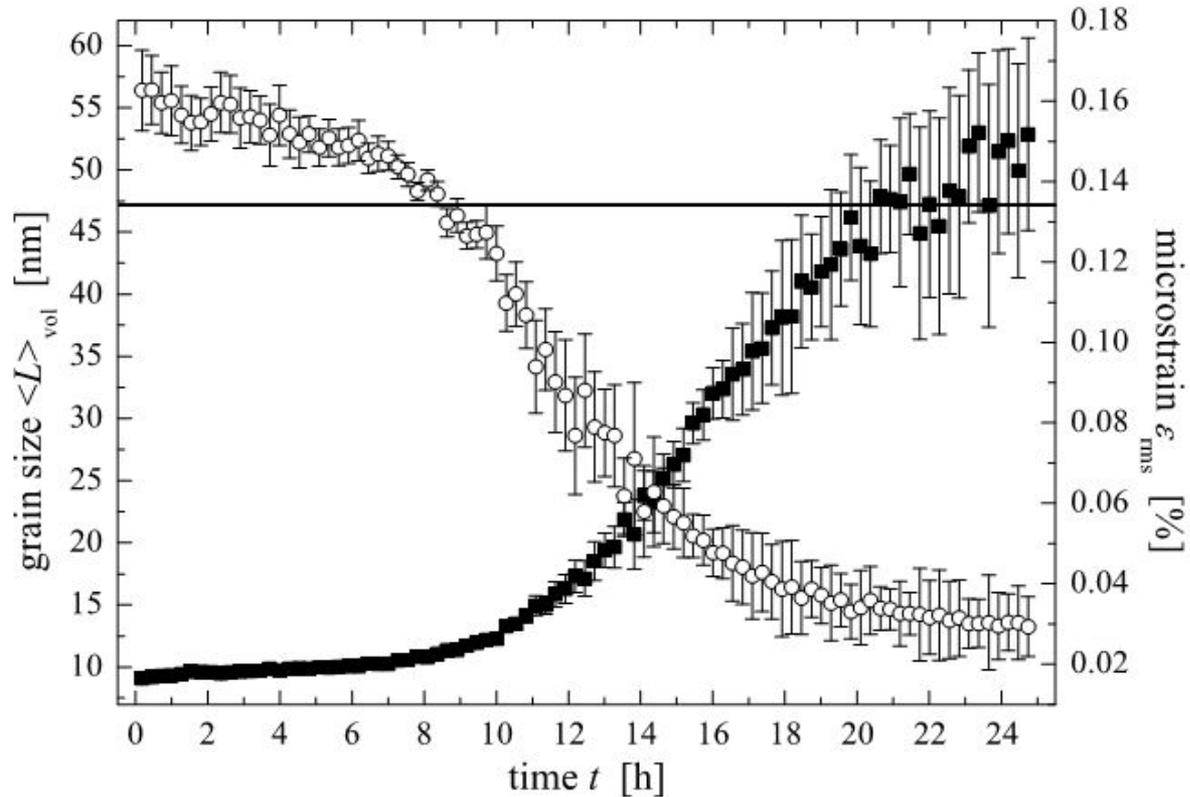


График зависимости микроискажений и размера зерен в НК Pd от времени при выдержке при комнатной температуре

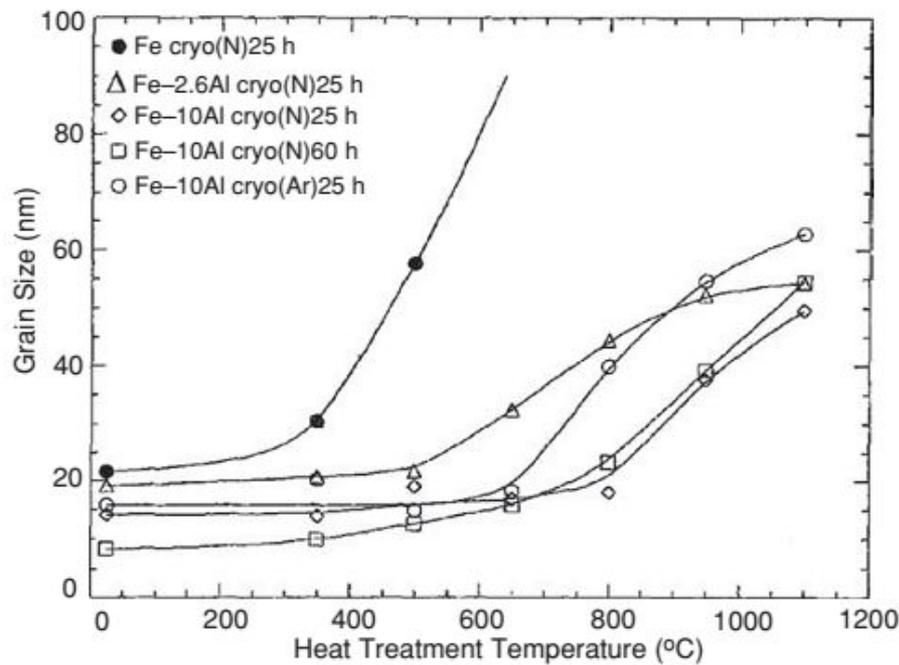
ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ НАНОМАТЕРИАЛОВ С ПОРАМИ, ПРИМЕСЯМИ, ВКЛЮЧЕНИЯМИ ФАЗ

1. Hofler, Averbach 1990. TiO_2 , конденсация газа. Отжиг до 700°C . При пористости 25% конечный размер зерен равен 30 нм, при пористости 10% - 500 нм !
2. Стабилизация частицами второй фазы:

$$P_z = \frac{3F\gamma}{2r}$$

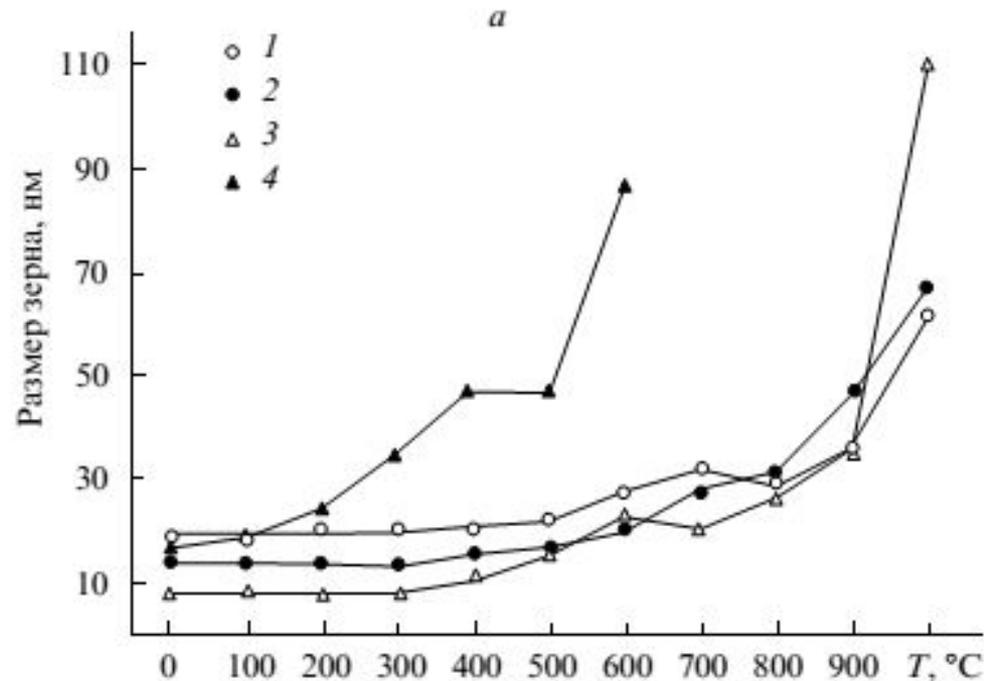
F – объемная доля, r – радиус частиц

Криоразмол в шаровой мельнице приводит к образованию наноразмерных дисперсоидов Al_2O_3 и AlN , которые повышают термостабильность нанокристаллов



ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ НАНОМАТЕРИАЛОВ С ПОРАМИ, ПРИМЕСЯМИ, ВКЛЮЧЕНИЯМИ ФАЗ

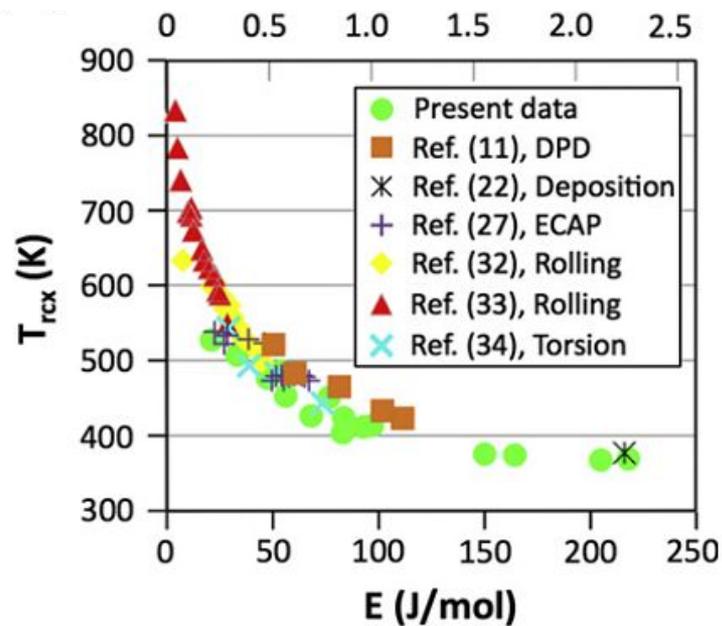
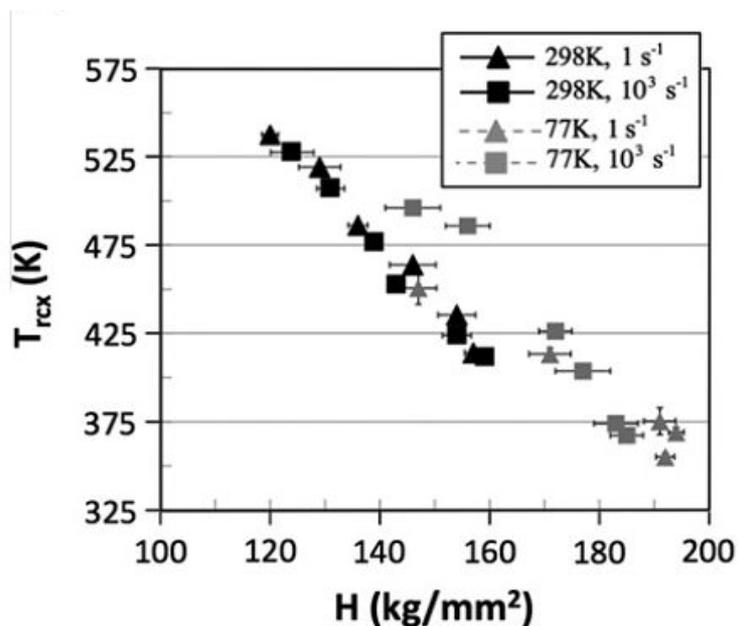
3. Сегрегация примесей в границах зерен



Влияние температуры на размер зерен при отжиге в течение 1 ч сплавов меди: Cu-1%Zr (1), Cu-2%Zr (2), Cu-5%Zr (3), чистая медь (4)

ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ МАТЕРИАЛОВ, ПОДВЕРГНУТЫХ ИПД

C. Saldana, A.H. King, S. Chandrasekar, Acta Mater. 2012. 60. 4107



Соотношения между температурой рекристаллизации меди и микротвердостью и запасенной энергией

С увеличением степени ИПД повышается микротвердость, одновременно снижается температура рекристаллизации

СПЕЦИФИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ РОСТА ЗЕРЕН В НАНОКРИСТАЛЛАХ – ПОВОРОТ ЗЕРЕН

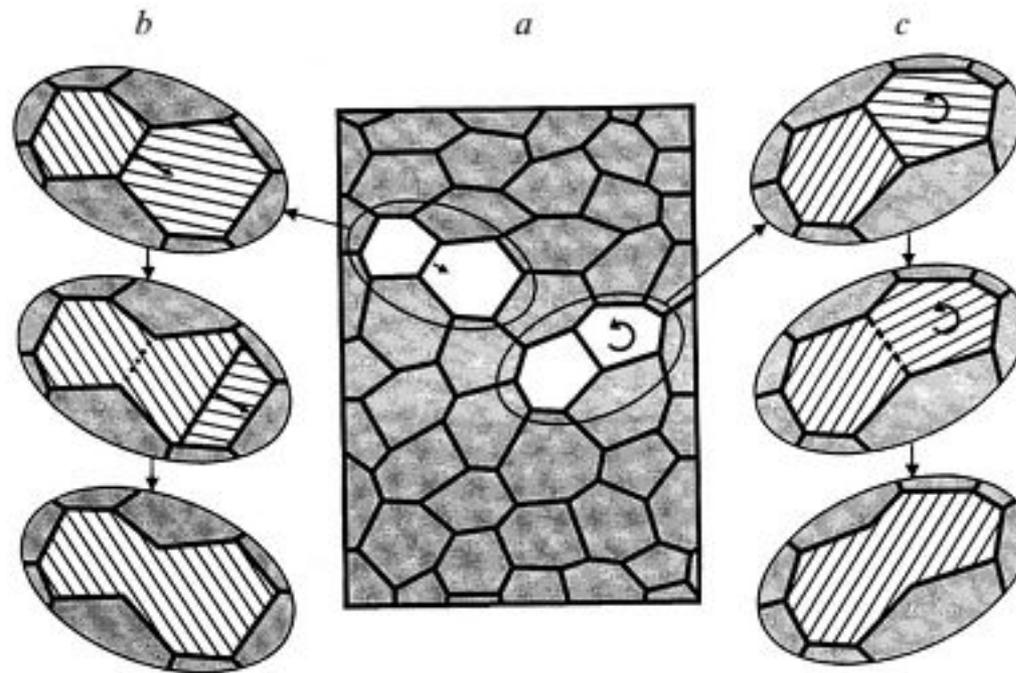


Рис. 1. Схемы механизмов роста зерен.³
a — общий вид начального состояния; *b* — миграция и слияние;
c — ротация и слияние.

Механизм поворота зерен подтверждается результатами МД-моделирования роста зерен в работах D. Moldova, D. Wolf

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В нанокристаллах в связи с малым размером зерен и неравновесным состоянием ГЗ очень высока движущая сила роста зерен. При этом тройные стыки, поры, сегрегация примесей и частицы второй фазы могут сильно задерживать рост зерен. В итоге термостабильность нанокристаллов определяется конкуренцией этих факторов.
2. В нанокристаллах чистых металлов с малым содержанием пор рост зерен может происходить уже при комнатной температуре.
3. В некоторых случаях нанокристаллы могут проявлять весьма высокую термостабильность, что связано с тормозящей миграцию границ ролью тройных стыков и сегрегации примесей.